Die Verseifung von Benzalchlorid und analogen Körpern in reaktionskinetischer Hinsicht.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Franz Röckel

aus Basel

Mit 3 Figuren im Text

1923 :: Verlag von Leopold Voss in Leipzig

Die Verseifung von Benzalchlorid und analogen Körpern in reaktionskinetischer Hinsicht.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Franz Röckel

aus Basel

Mit 3 Figuren im Text

1923 :: Verlag von Leopold Voss in Leipzig

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. A. L. Bernoulli und Dr. Fr. Fichter.

Basel, den 30. Juni 1922.

Prof. Dr. H. Hassinger.
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. 772

Inhaltsverzeichnis.

		Seite
I.	Einleitung	5
II.	Präparativer Teil	6
	a) Benzalchlorid	6
	b) o-Chlorbenzalchlorid	7
	c) p-Nitrobenzylidendiacetat	8
III.	Messungsmethoden	9
IV.	Messungen und Versuchsanordnung beim Benzalchlorid	10
	a) Bestimmung der Reaktionsordnung	10
	b) Konzentrationsversuche	14
	c) Temperaturabhängigkeit	18
	d) Einfluß der entstehenden Salzsäure	21
	e) Einfluß der Natronlauge	22
V.	Messungen und Versuchsanordnung beim o-Chlorbenzalchlorid	24
VI.	Messungen und Versuchsanordnung beim p-Nitrobenzylidendiacetat	25
VII.	Zusammenstellung der Resultate	26

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548816_0152

I. Einleitung.

In diesem einleitenden Kapitel soll ein kurzer Umriß des Inhaltes vorliegender Arbeit gegeben werden. Als erstes Ziel sei derselben die Aufklärung der Reaktionsordnung bei der Verseifung einiger Körper gesetzt, welche in der direkt an einen Benzolkern gebundenen Aldehydgruppe den Sauerstoff durch Säurereste ersetzt haben, und bei der oben genannten Verseifung den Aldehyd bilden einerseits, andererseits die freie Säure oder das Salz derselben, je nach dem Verseifungsmittel.

In zweiter Linie wurden Versuche über den Einfluß der Konzentrationen der aufeinander einwirkenden Komponenten vorgenommen, weiterhin solche über die Abhängigkeit der umgesetzten Menge im einen Fall, im andern der Reaktionsgeschwindigkeit von der Höhe der Temperatur.

Im ersteren Falle handelt es sich um Untersuchungen in einem heterogenen Reaktionssystem, so daß hier also nur die umgesetzten Mengen nach gleichen Zeiten genau und bequem berechnet werden können, während es sich im letzteren Falle um eigentliche Bestimmungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen handelt.

Beim Benzalchlorid interessiert außerdem noch der Einfluß der im Verlauf der Verseifung entstehenden Salzsäure, deren Wasserstoffionen eventuell eine katalytische Wirkung auf den Gang der Reaktion ausüben könnten.

Bestimmungen wurden hauptsächlich ausgeführt mit Benzalchlorid und o-Chlorbenzalchlorid.

Kurze Daten geben noch über die Verseifung des Acetates des p-Nitrobenzaldehydes Auskunft.

In besonders vorangestellten Kapiteln sind die Darstellungsmethoden, sowie die chemischen und physikalischen Daten der hierher gehörigen Körper behandelt, außerdem noch die Messungsmethoden.

II. Präparativer Teil.

a) Benzalchlorid.

Der einfachste und erste Körper von dem in der Einleitung genannten Typus, welcher für die vorliegenden Untersuchungen zur Verfügung stand, war das Benzalchlorid, dargestellt durch Chlorierung siedenden Toluols im Sonnenlicht.[1]) Dieses Rohprodukt wurde von dem darin enthaltenen Benzylchlorid und Benzotrichlorid sowie freier Salzsäure durch dreimalige Rektifikation befreit, wobei jeweils die Fraktion zwischen 205° und 207° benützt wurde.

Dieses gereinigte Produkt stellt eine wasserhelle, schwach rauchende Flüssigkeit vor, deren spezifisches Gewicht ich mit der Mohrschen Wage feststellte. Ich fand den Wert 1,294, während bei Landolt und Börnstein 1,295 angegeben ist.

Angaben über Löslichkeiten des Benzalchlorids finden sich in der Literatur merkwürdigerweise nirgends; vielleicht weil sie bei diesem leicht zugänglichen Körper als allgemein bekannt vorausgesetzt werden. Dies soll hier noch rasch nachgeholt werden, weil sich daraus, wenigstens zum Teil, die Versuchsanordnungen ergeben.

In Wasser ist Benzalchlorid praktisch unlöslich. Dagegen ist seine Leichtlöslichkeit in Äther und ganz besonders in absolutem Alkohol hier von Bedeutung.

Für die Verseifung von Benzalchlorid zu Benzaldehyd bestehen mannigfache Möglichkeiten, z. B. gelindes Erwärmen auf 50° mit konz. Schwefelsäure[2]), dann die technischen Methoden durch Erhitzen mit Kalkmilch mit und ohne Druckerhöhung.[3])

Für die physikalisch-chemischen Messungen fällt aber hauptsächlich die bei Vanino sowie bei Bernthsen[4]) angeführte Methode der Verseifung durch Erhitzen mit Wasser in Betracht, insbesondere da Vorversuche zeigen, daß diese Reaktion schon bei ca. 50° und unter Normaldruck vor sich geht.

---

[1]) Beilstein, Schramm, s. a. *B.* 13, 1216.

[2]) Meyer und Jacobson.

[3]) Vgl. Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation I. (Berlin 1888), S. 9, 23—26 und Caro *B.* 25 c (1892). S. 1003.

[4]) Bernthsen, 6. Aufl., S. 412.

Auf einen Punkt wäre noch aufmerksam zu machen, der Bezug auf die Versuche über den Einfluß von Natronlauge auf die Verseifungsgeschwindigkeit nimmt. Der entstandene Benzaldehyd reagiert nämlich mit der vorhandenen Natronlauge, wenn auch nur minim bei niedriger (Zimmer) Temperatur, bei welcher die Versuche vorgenommen wurden.

Diese Reaktion verläuft nach Charles A. Kohn und W. Trantom[1]) in folgender Art, und zwar bei Ausschluß von Wasser nach allen drei Gleichungen, in Gegenwart von Wasser, also in unserem Falle, nur nach Gleichung I und II.

$$\text{I.} \quad 2C_6H_5CHO + NaOH = C_6H_5C(ONa)(OH)(OC_7H_7),$$
$$\text{II.} \quad C_6H_5C(Na)(OH)(OC_7H_7) = C_6H_5CO_2Na + C_7H_7OH,$$
$$\text{III.} \quad C_6H_5C(ONa)(OH)(OC_7H_7) = C_6H_5CO_2C_7H_7 + NaOH.$$

b) o-Chlorbenzalchlorid.

Sehr zu Dank verpflichtet bin ich der Direktion der „Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel", welche mir ein sehr reines Produkt von o-Chlorbenzalchlorid zur Verfügung stellte, und mich durch diese Liebenswürdigkeit der Mühe enthob, selbst diesen Körper darzustellen.

Die Methode nach Erdmann[2]) wird wohl die technische sein. Man leitet am Kühler und bei hellem Tageslicht einen kräftigen Chlorstrom in ein auf 150—180° erhitztes Gemenge von 750 g völlig trockenem o-Chlortoluol mit 23 g Phosphorpentachlorid, bis das Gewicht des Gefäßes um 300—400 g zugenommen hat. Der Siedepunkt des reinen o-Chlorbenzalchlorids liegt bei 227—230°, die Dichte beträgt ca. 1,29.

Die Löslichkeitsverhältnisse liegen ähnlich wie beim Benzalchlorid, nur etwas ungünstiger. Dagegen hat das o-Chlorbenzalchlorid eine ausgeprägte Neigung, mit Wasser Emulsionen zu bilden.

Außer der oben genannten technischen gibt uns Henry[3]) noch eine weitere Darstellungsmethode in der Behandlung des Salicylaldehyds mit Phosphorpentachlorid.

In der Technik wird die Verseifung durch Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 170° durchgeführt, oder nach Vanino mit englischer Schwefelsäure. Der entstehende Aldehyd ist der o-Chlorbenz-

---

[1]) *Chem. Zentralblatt* **1899**, II, 1111.

[2]) Erdmann, *Ann.* **272**, 151.

[3]) Henry, *B.* **2**, 135.

aldehyd oder wie er in älteren Schriften auch oft genannt wird, der Chlorsalicylaldehyd.

Er hat weniger Neigung, sich an der Luft zu oxydieren wie der Benzaldehyd, bei welchem diese störende Nebenreaktion in sehr unangenehmer Weise hindert, den Verlauf der Verseifung mit großer Genauigkeit zu messen.

c) p-Nitrobenzylidendiacetat.

Für die Darstellung der Diacetate aromatischer Aldehyde stehen zwei, prinzipiell nicht sehr verschiedene Wege offen.

Der vorliegende Fall wurde nach Erdmann und Schwechten[1]) behandelt. Nämlich, 5 Teile p-Nitrobenzaldehyd werden mit 10 Teilen Essigsäureanhydrid und 2 Teilen geschmolzenem, wasserfreiem Natriumacetat während drei Stunden auf dem Drahtnetz am Rückflußkühler erhitzt. Die Ausbeute beträgt ca. 52,5% absolut reines Produkt, in blaßgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 125° kristallisiert.

Ein neueres Verfahren von Wegscheider und Späth[2]) vermeidet das Natriumacetat und gibt statt dessen einen Tropfen konz. Schwefelsäure zu, wobei noch Katalyse eine wesentliche Rolle spielen soll.

Mit Alkalien, Säuren und sogar schon mit Wasser läßt sich der Zerfall in die Komponenten durchführen. Mit Wasser verläuft er aber im Fall Nitrobenzylidendiacetat so langsam, daß die Verseifung mit Sodalösung sich als viel bequemer erweist, Messungen daran durchzuführen.

Hinsichtlich seiner Löslichkeit steht dieses Diacetat weit hinter den vorher behandelten Körpern zurück. Es ist in heißem Wasser, sowie in heißem Alkohol nur wenig löslich. Auch in erwärmtem Äther bleibt die Löslichkeit eine geringe. Am leichtesten läßt sich die Reaktion und Messung durchführen, wenn man ungefähr 0,5 g p-Nitrobenzylidendiacetat in ca. 20 ccm einer ungefähr einfach normalen Sodalösung kochen läßt, bzw. in das kochende Wasser eines Wasserbades in einem Kolben eintaucht. Auf diese Weise verläuft die Reaktion in relativ kurzer Zeit. Leider muß immer ein großer Überschuß von Alkali oder Wasser gewählt werden, denn in molekularen Konzentrationen läßt sich keine Lösung herstellen.

---

[1]) *Ann.* **260** (1890), 61.

[2]) *Monatshefte für Chemie* **30** (1909), 833 u. *C.* **100** (1910), I. 1421.

III. Messungsmethoden.

Zu Beginn einer Reaktion haben wir nur den neutralen Körper und Wasser, event. beide in alkoholischer Lösung, in einzelnen Fällen bekannte Zusätze von Natronlauge oder Salzsäure. Im Verlauf der Verseifung entsteht ein Aldehyd und eine Säure, wobei sich die Anzahl der Molekeln wie 1 : 2 verhält.

Es stellt sich uns die Maßanalyse als die einfachste und hier zugleich zuverlässigste Methode zur Verfügung, und zwar infolge des obengenannten konstanten Verhältnisses zwischen Aldehyd und entstandener Säure.

Beim Messen der Verseifung des Benzalchlorids wurde das freigewordene Chlorion anfänglich mit einer 0,1 n-Silbernitratlösung nach Mohr[1]) bestimmt, und zwar wurde Natronlauge zur Titration darum vermieden, weil ich infolge der im präparativen Teil über Benzalchlorid mit dem Benzaldehyd angedeuteten Reaktion einen nicht den Tatsachen entsprechenden Verbrauch an Natronlauge befürchtete.

Um aber nach Mohr in neutraler Lösung titrieren zu können, neutralisierte ich den aus dem Reaktionsgemisch herauspipettierten Teil mit einer ca. 0,1 n-Natronlauge von bekanntem Titre. Bei der Berechnung nach beiden Methoden ergaben sich aber absolut übereinstimmende Resultate, die mich veranlaßten, die späteren Versuche nur noch mit der billigeren Natronlauge durchzuführen. Als Indikator verwendete ich Phenolphthalein.

Die Berechnung aus der Titration gestaltet sich sehr einfach. Die anzuwendende Menge Benzalchlorid wird mit der auf 0,01 ccm geteilten Präzisionspipette abgemessen, und zwar Mengen, die einen klaren rechnerischen Überblick gestatten, z. B. 0,01 oder 0,1 Mol. Dieses 0,01 Mol bzw. 0,1 Mol vermag 0,02 bzw. 0,2 Mol Salzsäure abzuspalten.

Zur Titration eignet sich am besten eine 0,1 n-Natronlauge. 20000 ccm dieser Lauge entsprechen einem Mol verbrauchten Benzalchlorids oder entstandenen Aldehyds. 1 ccm Natronlauge entspricht also 0,00005 Mol umgesetzten Benzalchlorids. Infolgedessen empfiehlt es sich, immer eine Menge des Reaktionsgemisches herauszupipettieren, die einen Verbrauch von 10—50 ccm Natrolauge garantiert.

---

[1]) In neutraler Lösung, mit Kaliumchromat als Indikator.

Was die Genauigkeitsgrenzen angeht, so ergeben sich eventuell schon beim Abmessen des Benzalchlorids Fehler von ca. 0,5%, da ein Tropfen bereits einem halben Teilstrich der Präzisionspipette entspricht.

Beim Herauspipettieren kommen Fehler von 0,4% vor, beim Titrieren solche von 0,1 ccm als Ablesungsfehler usw., was bei manchen Versuchen, wo die Ablesung auf das Gesamtvolumen umgerechnet wird, auch wieder einem Fehler von einem halben Prozent gleichkommt. Die mittlere Genauigkeit liegt also, sofern sich die Fehler nicht eliminieren, nur innerhalb 1,4%.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Reaktion wurden die Versuche bei verschiedenen Temperaturen in dem im physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Basel gebräuchlichen Ostwaldschen elektrischen Thermostaten, wie er schon in etwas veränderter Anordnung von Fr. Bürki[1]) in Gebrauch stand, vorgenommen. Er erlaubt eine Einstellung auf 0,1° genau.

IV. Messungen und Versuchsanordnung beim Benzalchlorid.

a) Bestimmung der Reaktionsordnung.

Um diese zu bestimmen, müssen wir darauf achten, ein gemeinsames Lösungsmittel für die beiden miteinander reagierenden Substanzen anzuwenden, um die Verseifung in einem homogenen System vor sich gehen zu lassen. Denn die Berechnung wäre in unserem Fall für ein heterogenes System unmöglich, da die Berührungsfläche der beiden Komponenten nicht genau zu ermitteln ist, und keine Formel für Reaktionen in heterogenem System existiert, welche nicht als wesentlichen Faktor die Oberfläche enthält.

Ein geeignetes Lösungsmittel ist der absolute Alkohol, d. h., es wurde ein sorgfältig über Kalk destilliertes und zweimal unter peinlichem Abschluß von Feuchtigkeit rektifiziertes Produkt angewendet.

In den beiden Versuchsreihen, die hier wiedergegeben werden, war die Versuchsanordnung dieselbe und zwar wie folgt: In einem Maßkolben von 100 ccm Inhalt wurden mit einer Präzisionspipette 0,1 Mol Wasser eingemessen, alsdann 0,05 Mol oder 6,22 ccm Benzalchlorid, worauf der Kolben bis zur Marke mit dem nach oben beschriebener Weise vorbereiteten Alkohol aufgefüllt ward. Nach kurzem Schütteln erhält man eine homogene Lösung.

[1]) *Diss.*, Basel 1918.

Als Gefäß, die Verseifung darin vorzunehmen, diente ein Dreihalskolben, welcher zuerst mit Säure geputzt und mit Wasserdampf ausgedämpft, sowie mit Alkohol ausgetrocknet worden ist.

Selbst in ein zum Sieden erhitztes Wasserbad eingetaucht, trug er auf dem einen Hals einen Intensivkühler, welcher wiederum mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen; auf dem mittleren Hals war das in das Reaktionsgemisch eintauchende, 0,1° Teilung versehene Thermometer aufgesetzt, während sich auf dem dritten Hals ein einfacher Gummipfropfen befand, da er zum Entnehmen der Proben bestimmt war.

Das oben beschriebene Reaktionsgemisch siedet unter normalem Druck zwischen 79,2—79,1° bei normalem Druck.

Bei beiden Versuchsreihen wurden Proben von je 5 ccm gezogen. Zur Titration diente eine Natronlauge, welche 0,101 normal war, mit Phenolphthalein als Indikator.

Setzt man nun die aus den Titrationen nach Kapitel III erhaltenen Zahlen in die bei den folgenden Musterbeispielen angeführten Formeln ein, so müssen sich bei irgendeiner Reaktionsordnung für die k konstante Werte ergeben, bzw. zwischen ihnen eine leidliche Übereinstimmung herrschen. Am besten trifft dies, wie aus folgenden Tabellen zu ersehen ist, bei der zweiten Ordnung zu, am wenigsten bei der dritten.

Aus diesem Grunde wurden bei der zweiten Tabelle überhaupt nur noch für erste und zweite Ordnung die Konstanten berechnet. Zwar echt monomolekular kann die Reaktion nicht sein, es müßte denn schon ein pseudomonomolekularer Verlauf vorliegen.

I. Versuchsreihe im homogenen System.

Temperatur = 79,2°.

$a = 0{,}1$ Mol H_2O, $b = 0{,}05$ Mol $C_6H_5CHCl_2$, mit absolutem Alkohol auf 100 ccm aufgefüllt.

1 ccm 0,101 n-NaOH = 0,0000505 Mol $C_6H_5CHCl_2$.

t in Min.	NaOH verbr. ccm	Umsatz in %	Umsatz in Mol = x	k^{I}	k^{II}	k^{III}
105	229,6	23,1	0,011595	0,00109	0,00118	0,0176
135	292,0	29,5	14746	112	121	140
165	332,0	33,5	16766	107	119	119
			Mittel:	$0{,}00109_7$	$0{,}00119_7$	

Die Konstanten k^{III} stimmen ganz augenfällig nicht miteinander überein. Bei k^{I} beträgt die größte Abweichung vom Mittelwert

$0{,}00002_7$, bei k^{II} $0{,}00001_7$. Also müssen wir die zweite Ordnung als die wahre annehmen, was durch die folgende Versuchsreihe nochmals bestätigt wird.

II. Versuchsreihe im homogenen System.

Temperatur = 79,1°. Reaktionsgemisch wie bei der I. Reihe.

t in Min.	NaOH verbr. ccm	Umsatz in %	Umsatz in Mol = x	k^I	k^{II}
40	101,0	10,2	0,005100	0,00117	0,00120
60	145,6	14,7	7358	114	118
80	187,7	18,9	9482	113	120
120	260,8	26,3	0,013170	111	119
140	294,5	29,7	14870	109	119
			Mittel:	0,00113	$0{,}00119_2$

Bei k^I beträgt die größte Abweichung vom Mittelwert 0,00004, bei k^{II} $0{,}00001_2$. Zudem nehmen die Konstanten k^I fortwährend ab, während sich die Konstanten k^{II} um den Mittelwert herum bewegen.

Die Mittelwerte der beiden Versuchsreihen für k^{II} stimmen miteinander überein, die Mittelwerte für k^I dagegen nicht.

Man kann also mit Sicherheit die schon bei der ersten Versuchsreihe aufgestellte Behauptung wiederholen, daß wir es im vorliegenden Fall mit einer Reaktion zweiter Ordnung zu tun haben.

Eines muß hier zu den Zahlen noch nachgetragen werden, daß nämlich alle mit Briggischen Logarithmen berechnet sind, und die Resultate noch mit einer Umrechnung versehen werden müssen. Multiplizieren wir die Werte mit dem natürlichen Logarithmus von 10 = 2,30259, so erhält man den wahren Wert. Nehmen wir nochmals den Mittelwert aus den beiden Mitteln für k^{II} und rechnen diesen in soeben genannter Weise um, dann erhalten wir für die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verseifung von Benzalchlorid mit Wasser unter den aus den Tabellen ersichtlichen Bedingungen den Wert $k^{II} = \mathbf{0{,}00275}$.

Um den Hergang der Berechnung anschaulicher zu machen, möchte ich für jede Reaktionsordnung ein Musterbeispiel durchführen.

I. Ordnung.

$$k^I = \frac{1}{t} \ln \frac{b}{b - x}.$$

$t = 40$ Min.

$b = 0{,}05$ Mol Benzalchlorid.

$x = 0{,}005100$ Mol, $(b - x) = 0{,}044900$ Mol.

$$\begin{array}{rl} \lg\ b & 0{,}6989700 - 2 \\ -\lg\,(b-x) & = 0{,}6522463 - 2 \\ \hline \lg \dfrac{b}{b-x} & = 0{,}0467237. \end{array}$$

$$k^{\mathrm{I}} = 1/40 \cdot 0{,}0467237 = 0{,}001168.$$

Um den Wert für Logarithmus naturalis zu erhalten, müssen wir noch mit 2,30259 multiplizieren.

II. Ordnung.

$$k^{\mathrm{II}} = \frac{1}{(a-b)\,t} \ln \frac{(a-x)\,b}{(b-x)\,a}.$$

$t = 40$ Min.

$a = 0{,}1$ Mol Wasser, $b = 0{,}05$ Mol Benzalchlorid.

$(a-b)$ auf den Liter bezogen $= 0{,}5$.

$(a-x) = 0{,}0949$ Mol, $(b-x) = 0{,}0449$ Mol $\dfrac{1}{a-b} = 2$.

$$\begin{array}{rl} \lg\,(a-x) & = 0{,}9772662 - 2 \\ +\lg\ b & = 0{,}6989700 - 2 \\ \hline \lg\,(a-x)\,b & = 1{,}6762362 - 4 \end{array} \qquad \begin{array}{rl} \lg\,(b-x) & = 0{,}6522463 - 2 \\ +\lg\ a & = 0{,}0000000 - 1 \\ \hline \lg\,(b-x)\,a & = 0{,}6522463 - 3 \end{array}$$

$$\begin{array}{rl} \lg\,(a-x)\,b & = 1{,}6762362 - 4 \\ -\lg\,(b-x)\,a & = 0{,}6522463 - 3 \\ \hline \lg \dfrac{(a-x)\,b}{(b-x)\,a} & = 0{,}0239899. \end{array}$$

$k^{\mathrm{II}} = 2 \cdot 1/40 \cdot 0{,}0239899 = 0{,}00120$. Umrechnung wie bei I. Ordnung.

III. Ordnung.

$$k^{\mathrm{III}} = \frac{1}{t\,(a-c)^2} \cdot \ln\left(\frac{a-x}{c-x} + \frac{a-c}{a-x}\right).$$

$t = 165$ Min.

$a = 0{,}1$ Mol Wasser, $c = 0{,}05$ Mol Benzalchlorid.

$x = 0{,}016766$ Mol,

$(a-x) = 0{,}083234$ Mol, $(c-x) = 0{,}033234$ Mol.

$(a-c)$ pro 100 ccm $= 0{,}05$, $(a-c)^2$ pro Liter $= 0{,}25$.

$$\begin{array}{rl} \lg\,(a-x) & = 0{,}9203008 - 2 \\ -\lg\,(c-x) & = 0{,}5215826 - 2 \\ \hline \lg \dfrac{(a-x)}{(c-x)} & = 0{,}3987182 \end{array} \qquad \begin{array}{rl} \lg\,(a-c) & = 10{,}6989700 - 12 \\ -\lg\,(a-x) & = 0{,}9203008 - 2 \\ \hline \lg \dfrac{(a-c)}{(a-x)} & = 0{,}7786692 - 1 \end{array}$$

$$\frac{(a-x)}{(c-x)} = 2{,}5045, \qquad \frac{(a-c)}{(a-x)} = 0{,}60072.$$

$2{,}5045 + 0{,}60072 = 3{,}10522$, lg davon $= 0{,}4920896$.

$$k^{III} = \frac{1}{165\,(a-c)^2} \cdot 0{,}4920896 = 0{,}0119.$$

Umrechnung wie bei I. und II. Ordnung.

b) Konzentrationsversuche im heterogenen System.

Bei diesen Versuchen handelt es sich darum, den Einfluß des Mengenverhältnisses Benzalchlorid-Wasser im heterogenen System festzustellen, und zwar einfach in einer Weise, welche vielleicht noch am ehesten zu den technischen Verfahren eine Beziehung ergeben kann, nämlich, daß eine bestimmte Menge Benzalchlorid zum ebenfalls genau gemessenen Wasser zugegeben wird, ohne daß Lösung oder Bildung einer Emulsion eintritt.

Hieraus ergeben sich folgende Schwierigkeiten: erstens kann die Reaktionsgeschwindigkeit nicht gemessen werden, da die Größe der Oberfläche unbekannt ist, zweitens können nicht wie bei der Versuchsanordnung im vorhergehenden Kapitel fortlaufend Proben gezogen werden, sondern es müssen für Messungen nach verschiedenen Zeiten jeweils getrennte Versuche vorgenommen werden, was ganz wesentlich mehr Zeit in Anspruch nimmt.

Alle hierher gehörigen Versuche wurden bei derselben Temperatur vorgenommen, d. h. die Kolben mit dem Reaktionsgemisch waren in siedendes Wasser eingetaucht.

Die Versuche wurden nach ein, zwei und drei Stunden abgebrochen. Zur Titration verwendete ich, wie im Kapitel „Messungsmethoden" bemerkt, eine neutrale Silbernitratlösung, und zwar in den beiden ersten Versuchsreihen eine 0,09628 n-Lösung, von welcher 1 ccm 0,00004814 Mol verbrauchtes Benzalchlorid entsprechen. Multiplizieren wir die so erhaltene Anzahl Mol mit 10000, bekommen wir dasselbe in Prozenten ausgedrückt.

Die drei weiteren Versuchsreihen wurden mit einer 0,06666 n-Lösung ausgeführt, von der 1 ccm 0,00003333 Mol entspricht. Da durch Vorversuche der ungefähre Umsatz bekannt war, empfahl es sich je nach der angewendeten Wassermenge, bestimmte Bruchteile der überstehenden Lösung (Wasser mit der entstandenen Salzsäure) abzupipettieren, und diese zu titrieren, sowie durch passende Multiplikation auf das Gesamtvolum zu beziehen.

Das primäre Titrationsergebnis in den Tabellen wiederzugeben, möchte ich mir ersparen, insbesondere, da es an sich nichts aussagt und zudem mit Leichtigkeit rekonstruiert werden könnte, denn es

finden sich überall in den Bemerkungen zu den Tabellen die jeweils pipettierten Mengen. Die Ergebnisse der Versuchsreihen möchte ich zuletzt in einer besonderen Tabelle zusammentragen sowie in Kurven graphisch darstellen.

I. Versuchsreihe im heterogenen System.

Versuch a. Mittelwerte.

Temperatur = 100°.
Reaktionsgemisch: 0,01 Mol Benzalchlorid, 0,5 Mol Wasser.
Pipettierte Menge = 5 ccm.
$AgNO_3$-Lösung = 0,09628 n. 1 ccm = 0,00004814 Mol $C_6H_5CHCl_2$.

t in Stunden	$AgNO_3$-Verbrauch	Umgesetztes Benzalchlorid in Mol	in Prozenten
1	45,00 ccm	0,00216609	21,66
2	92,81 „	438766	43,87
3	112,57 „	541823	54,18

In diesem Versuch a) sind die Mittelwerte aus den beiden nachfolgenden Versuchen dargestellt. Es handelt sich also um berechnete Werte.

Versuch b.

Reaktionsgemisch und Versuchsbedingungen wie vorher.

t in Stunden	$AgNO_3$-Verbrauch	Umgesetztes Benzalchlorid in Mol	in Prozenten
1	45,45 ccm	0,00218800	21,88
2	93,825 „	451679	45,17
3	112,50 „	541463	54,15

Versuch c.

Reaktionsgemisch und Versuchsbedingungen wie vorher.

t in Stunden	$AgNO_3$-Verbrauch	Umgesetztes Benzalchlorid in Mol	in Prozenten
1	44,55 ccm	0,00214419	22,14
2	91,80 „	425833	42,58
3	112,65 „	542184	54,22

II. Versuchsreihe im heterogenen System.

Versuch a. Mittelwerte.

Temperatur = 100°.
Reaktionsgemisch: 0,01 Mol Benzalchlorid, 1 Mol Wasser.
Pipettierte Menge = 10 ccm.
$AgNO_3$-Lösung wie bei der I. Versuchsreihe.

t in Stunden	$AgNO_3$-Verbrauch	Umgesetztes Benzalchlorid in Mol	in Prozenten
1	34,30 ccm	0,0016516	16,52
2	43,59 „	20980	20,98
3	52,025 „	25046	25,05

Versuch b.

Reaktionsgemisch und Versuchsbedingungen wie in Versuch a.

t in Stunden	$AgNO_3$-Verbrauch	Umgesetztes Benzalchlorid in Mol	in Prozenten
1	32,28 ccm	0,0015546	15,55
2	43,98 „	21168	21,17
3	51,41 „	24750	24,75

Versuch c.

Reaktionsgemisch und Versuchsbedingungen wie in Versuch a u. b.

t in Stunden	$AgNO_3$-Verbrauch	Umgesetztes Benzalchlorid in Mol	in Prozenten
1	36,33 ccm	0,0017486	17,49
2	43,20 „	20792	20,79
3	52,64 „	25342	25,34

III. Versuchsreihe im heterogenen System.

Temperatur = 100°.

Reaktionsgemisch: 0,01 Mol Benzalchlorid, 2 Mol Wasser.

Pipettierte Menge = 10 ccm.

$AgNO_3$-Lösung = 0,06666 n, 1 ccm = 0,0000333 Mol $C_6H_5CHCl_2$.

t in Stunden	$AgNO_3$-Verbrauch	Umgesetztes Benzalchlorid in Mol	in Prozenten
1	43,20 ccm	0,001440	14,40
2	89,47 „	2982	29,82
3	105,60 „	3520	35,20

IV. Versuchsreihe im heterogenen System.

Temperatur = 100°.

Reaktionsgemisch: 0,01 Mol Benzalchlorid, 3 Mol Wasser.

Pipettierte Menge = 20 ccm.

$AgNO_3$-Lösung wie bei der III. Versuchsreihe.

t in Stunden	$AgNO_3$-Verbrauch	Umgesetztes Benzalchlorid in Mol	in Prozenten
1	45,9 ccm	0,001530	15,30
2	93,2 „	3106	31,06
3	140,4 „	4680	46,80

V. Versuchsreihe im heterogenen System.

Temperatur = 100°.

Reaktionsgemisch: 0,01 Mol Benzalchlorid, 5,55 Mol Wasser.

Pipettierte Menge = 20 ccm.
$AgNO_3$-Lösung wie bei Versuchsreihe III und IV.

t in Stunden	$AgNO_3$-Verbrauch	Umgesetztes Benzalchlorid in Mol	in Prozenten
1	44,00 ccm	0,001466	14,66
2	86,30 „	2877	28,77
3	126,00 „	4200	42,00

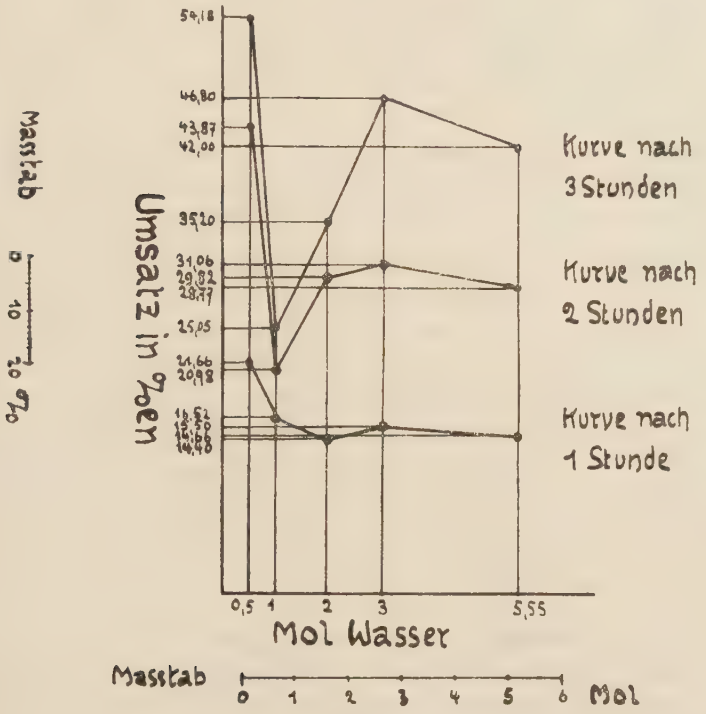

Fig. 1.

Hier folgt die letzte, aus den vorigen kombinierte Tabelle, in der die umgesetzten Mengen Benzalchlorid in Prozenten ausgedrückt, in gleichen Zeiten bei variierten Wassermengen abgelesen werden können.

Mol Wasser	Zeit in Stunden. 1 Stunde	2 Stunden	3 Stunden	
0,5	21,66	43,87	54,18	Umgesetzte Mengen in Prozenten.
1,0	16,52	20,98	25,05	
2,0	14,40	29,82	35,20	
3,0	15,50	31,06	46,80	
5,55	14,66	28,77	42,00	

Siehe **Fig. 1.**

Alle drei Kurven, welche man als Isochronen bezeichnen kann, zeigen einen steilen Abfall bis zu einem Minimum, d. h. der für den Reaktionsverlauf ungünstigsten Konzentration.

Sehr günstig scheinen ganz niedrige Wassermengen, z. B. 0,5 Mol gegenüber 0,01 Mol Benzalchlorid zu wirken. Aber schon in der Gegend von 1 Mol Wasser gegenüber 0,01 Mol Benzalchlorid erscheint ein Minimum, worauf wieder ein Anstieg bis in die Gegend von 3 Mol Wasser zu bemerken ist, von wo die Kurven ganz schwach absteigen, zum Teil beinahe horizontal verlaufen.

Für die Technik ungünstig wäre es also, das Gebiet der niedrigen Wassermengen zu wählen, während ein großer Überschuß des Verseifungsmaterials einen gleichmäßigen Verlauf sichert.

In diesem Fall verhalten sich die umgesetzten Mengen so zur Zeit, daß, wenn beide Komponenten zu einer Kurve vereinigt werden, diese eine Gerade bildet; während bei niedrigen Konzentrationen sich die Umsatzmenge pro Zeiteinheit fortwährend verringert. Diese Tatsache läßt den Schluß zu, daß bei niedrigen Wasserkonzentrationen die Reaktion nicht normal heterogen verläuft, denn die Formel für heterogene Reaktionen ist ähnlich der für erste Ordnung gebaut und bedingt dadurch immer einen geradlinigen Anstieg der Kurven.

c) Temperaturabhängigkeit.

Die bisher durchgeführten Versuche zeigen uns die Verseifung des Benzalchlorids unter zwei ganz verschiedenen Reaktionsbedingungen, im homogenen und im heterogenen System. Deshalb erscheint es auch angebracht, die Abhängigkeit von der Höhe der Temperatur für beide Fälle zu untersuchen.

Hier kam wieder der im Kapitel „Messungsmethoden" genannte Thermostat zur Anwendung.

Die ausführlicheren Messungen wurden bei den Veruchen im heterogenen System durchgeführt, d. h. sieben Bestimmungen innerhalb eines Temperaturintervalles von 50,5—99°. Für die Temperaturen über 75° kam ein gewöhnlicher Gasthermostat zur Anwendung.

Die Versuchsanordnung ist analog den früheren Versuchen im heterogenen System. Benzalchlorid 0,01 Mol, Wasser 100 ccm. Die Ergebnisse finden sich in folgender Tabelle:

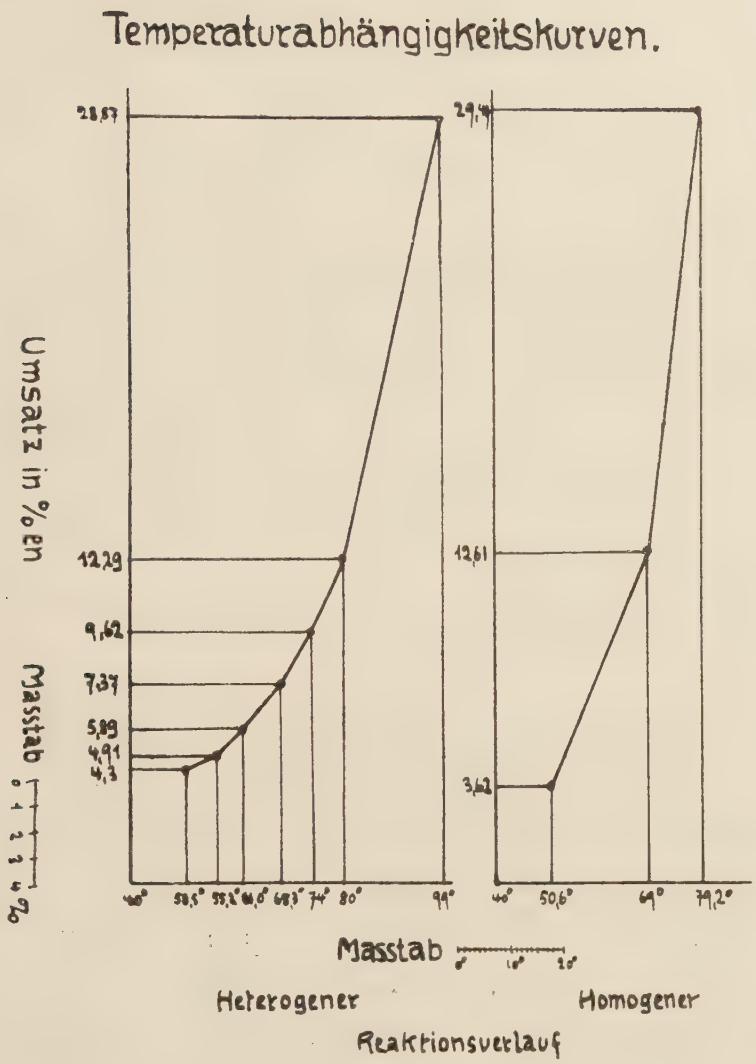

Fig. 2.

Heterogene Versuche.

Versuchsdauer: 2 Stunden.

Reaktionsgemisch: 0,01 Mol Benzalchlorid, 100 ccm Wasser.

Titriert wurde mit einer Natronlauge, von der 1 ccm 0,0000512 Mol gebildetem Benzaldehyd entspricht.

Temp.	NaOH-Verbrauch	Gebildeter Benzaldehyd in Mol	in Prozenten
50,5°	8,4 ccm	0,00043008	4,30
55,2	9,6 „	049150	4,91
61,0	11,5 „	058880	5,89
68,3	14,4 „	073720	7,37
74,0	18,8 „	096250	9,62
80,0	24,0 „	122880	12,29
99,0	56,4 „	288770	28,88

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die umgesetzte Menge nach zwei Stunden bei 99° beinahe das 7 fache derjenigen bei 50,5° beträgt.

Konstruiert man daraus eine Kurve, so steigt diese zuerst langsam an, um dann einen steilen Aufstieg zu machen.

Setzt man anstatt der Prozente die Briggischen Logarithmen derselben in das Koordinatensystem ein, so resultiert daraus eine Gerade, bzw. die Punkte gruppieren sich sehr dicht um eine solche.

Eine zweite kurze Versuchsreihe, nur aus drei Punkten bestehend, zeigt, wie sich die Temperaturabhängigkeit bei einer Reaktion im homogenen System zeigt.

Die Versuchsanordnung ist dieselbe wie bei den Versuchen zur Bestimmung der Reaktionsordnung.

Versuche im homogenen System.

Versuchsdauer: $2^1/_4$ Stunden.

Reaktionsgemisch: 0,5 Mol Benzalchlorid, 0,1 Mol Wasser, mit absol. Alkohol auf 100 ccm gestellt.

Temp.	NaOH-Verbrauch	Umsatz in Mol	Umsatz in Prozenten	k^{II}
50,6°	35,8 ccm	0,0018079	3,62	0,000120
69,0	125,0 „	063025	12,61	0448
79,2	292,0 „	147460	29,49	1213

Vergleichen wir die Temperaturintervalle von ca. 50—80° in beiden Systemen, so haben wir beim heterogenen eine Verdreifachung der umgesetzten Menge, beim homogenen System ungefähr eine Verachtfachung.

Die Konstanten zweiter Ordnung wachsen auf das 11 fache an.

Der Unterschied in den Temperaturabhängigkeiten zwischen der ersten und der zweiten Versuchsanordnung mag daher rühren, daß bei der beschränkten Berührungsfläche der beiden Agenzien in heterogenem System der Einfluß nicht zur vollen Auswirkung kommt.

d) Einfluß der entstehenden Salzsäure.

Diese Versuche sollen die Frage entscheiden: Übt die im Verlauf der Reaktion entstehende Salzsäure einen merklichen Einfluß auf die Umsetzungsgeschwindigkeit bei der Verseifung von Benzalchlorid mit Wasser im heterogenen System aus?

Folgende einfache Versuchsanordnung ist geeignet, uns die Antwort darauf zu geben.

Das Reaktionsgemisch, bestehend aus 0,01 Mol Benzalchlorid und $(40 - y)$ ccm Wasser, wobei y die Anzahl Kubikzentimeter zugesetzter Salzsäure bedeutet, von welcher 1 ccm 18,5 ccm der zum Titrieren verwendeten Natronlauge vom Titre 0,101 entspricht, wird in einen Kolben, dessen Hals ein Intensivkühler aufgesetzt worden ist, in ein zum Sieden erhitztes Wasserbad eingetaucht, und eine Stunde bei dieser Temperatur in Reaktion gelassen.

Aus dem Gesamtverbrauch von Natronlauge läßt sich ohne Schwierigkeiten aus der Beziehung $40 - y$ der wahre Verbrauch an Natronlauge und hieraus die verseifte Menge Benzalchlorid berechnen.

Versuch im heterogenen System.

Temperatur: 100°.

Reaktionsdauer: 1 Stunde.

Reaktionsgemisch: 0,01 Mol Benzalchlorid, $(40 - y)$ ccm Wasser und y ccm HCl, 1 ccm HCl = 18,5 ccm NaOH.

Die zum Titrieren verwendete Natronlauge ist 0,101 normal. 1 ccm NaOH entspricht 0,0000505 Mol Benzalchlorid.

y ccm HCl	Gesamtverbrauch NaOH	Wahrer Verbrauch	Umsatz in Mol	Umsatz in Prozenten
1,0 ccm	49,60 ccm	30,85 ccm	0,001558	15,58
1,5 „	60,40 „	31,25 „	1578	15,78
2,0 „	68,00 „	31,00 „	1565	15,65
3,0 „	86,83 „	31,33 „	1582	15,82
10,0 „	214,90 „	29,90 „	1510	15,10

Trotz der großen Schwierigkeit, welche sich daraus ergibt, daß der kleinste Meßfehler beim Eingießen der Salzsäure infolge ihrer hohen Konzentration gleich das 18,5 fache auf die zur Titration verwendete Natronlauge übertragen ausmacht, zeigt sich sozusagen vollkommene Konstanz des Umsatzes in gleichen Zeiten. Die minimen Schwankungen in der dritten Stelle fallen nicht in Betracht.

Vergleicht man den Umsatz nach einer Stunde mit dem Wert, der sich aus der Isochrone für eine Stunde im Kapitel „Konzen-

trationsversuche" ermitteln läßt, so besteht eine kleine Differenz, denn der theoretische Umsatz liegt bei ca. 15%, während hier durchgehend ein um ungefähr 0,5% höherer Wert gefunden wurde. Es mag dies auf eine kleine Temperaturdifferenz zurückzuführen sein bei der Anwendung der Bäder.

Als Ergebnis dieser Versuchsreihe kann festgestellt werden, daß das Wasserstoffion in keiner Weise auf den Verlauf unserer Reaktion einwirkt, entgegen der Behauptung Meyerhoffers[1]), daß bei Reaktionen, in deren Verlauf eine starke Säure entsteht, ein fortwährendes Wachsen der Konstanten zu bemerken sei.

e) Einfluß der Natronlauge.

Ein letzter Punkt, der hier beim Benzalchlorid interessiert, ist der folgende; die Wirkung der Natronlauge bei der Verseifung von Benzalchlorid in verschiedenen Konzentrationen zu ermitteln. Der Lösung dieser Frage näher zu kommen, wurde ein ähnlicher Weg wie bei der Bestimmung des Einflusses der Salzsäure eingeschlagen, mit dem Unterschied, daß hier das Reaktionsgemisch sich in Lösung befand, es sich also um eine Reaktion in einem homogenen System handelt.

Es erschien angebracht, die Versuche bei Zimmertemperatur vorzunehmen, da Vorversuche zeigten, daß bei höheren Temperaturen der Umsatz ein sehr rascher ist, der genaue Messungen nicht zuläßt.

Die Versuchsanordnung ist bei beiden Versuchsreihen die folgende. Vier Flaschen aus braunem Glas (um einen etwaigen Einfluß des Tageslichtes möglichst auszuschalten) von 50 ccm Inhalt wurden mit 0,5 ccm Benzalchlorid gleich 0,003956 Mol und $(15 - y)$ ccm absolutem Alkohol gefüllt. Die y ccm bedeuten die Anzahl Kubikzentimeter 0,101 n-Natronlauge, welche dem Reaktionsgemisch zugefügt wurden, und deren Einfluß eben bestimmt werden soll.

Der Natronlaugezusatz betrug bei den vier Proben 2,5 ccm, 5 ccm, 7 ccm und 9 ccm.

Die vier Flaschen mit dem oben beschriebenen Reaktionsgemisch wurden zur selben Zeit auf die Schüttelmaschine gebracht und während 5 Stunden kräftig geschüttelt. Der Inhalt jeder Flasche wurde nach bekannten Methoden titriert und durch Addition von y der wahre Verbrauch der Natronlauge durch die bei der Verseifung entstandene Salzsäure bestimmt.

---

[1]) W. Meyerhoffer, *Z. f. Phys. Chem.* **1888**, 585.

I. Versuchsreihe (im homogenen System).

Reaktionsdauer = 5 Stunden.

Temperatur = 22,5°.

Reaktionsgemisch: 0,5 ccm Benzalchlorid, $(15 - y)$ ccm absoluter Alkohol, y ccm 0,101 n-NaOH.

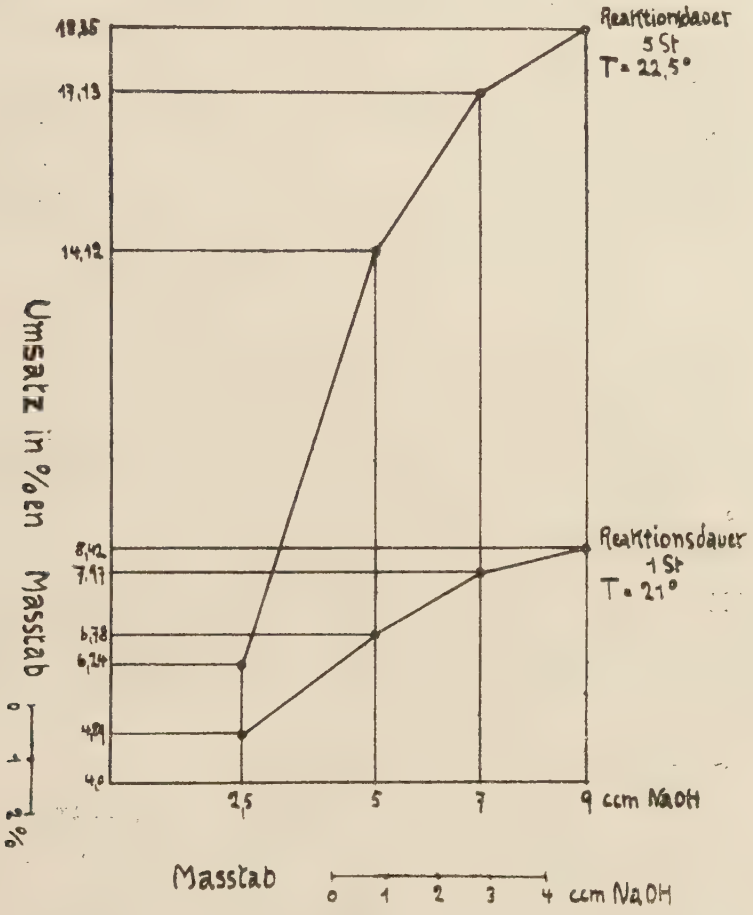

Fig. 3.

y ccm NaOH	Titrierte NaOH	NaOH-Verbrauch	Umsatz in Mol	Umsatz in Prozenten
2,5	2,39 ccm	4,89 ccm	0,0002469	6,24
5,0	6,02 „	11,02 „	5565	14,12
7,0	6,42 „	13,42 „	6777	17,13
9,0	5,34 „	14,34 „	7239	18,35

II. Versuchsreihe (im homogenen System).

Reaktionsdauer = 1 Stunde.

Temperatur = 21°.

Reaktionsgemisch wie in der I. Versuchsreihe.

y ccm NaOH	Titrierte NaOH	NaOH-Verbrauch	Umsatz in Mol	Umsatz in Prozenten
2,5	1,24 ccm	3,74 ccm	0,0001888	4,87
5,0	0,31 „	5,31 „	2682	6,78
7,0	− 0,75 „	6,25 „	3156	7,97
9,0	− 2,16 „	6,84 „	3450	8,42

Das Minuszeichen bedeutet hier, daß mit Säure zurücktitriert werden mußte, da die y ccm NaOH durch die entstandene Salzsäure nicht voll verbraucht wurden. Überträgt man den Inhalt der vorhergehenden Tabellen auf ein Koordinatensystem, so liegen die erhaltenen Punkte auf parabelartigen Kurven, die aber nicht parallel miteinander verlaufen. Auch ist der Umsatz nicht proportional der Zeit.

V. Messungen und Versuchsanordnung beim o-Chlorbenzalchlorid.

Bestimmung der Reaktionsordnung.

Über die chemischen und physikalischen Eigenschaften desselben ist schon im präparativen Teil berichtet worden. Die Versuchsanordnung bleibt dieselbe wie bei den analogen Versuchen beim Benzalchlorid, denn die hier wiedergegebenen Daten sollen hauptsächlich Vergleichsmaterial bilden.

Das Reaktionsgemisch setzt sich in folgender Weise zusammen: 0,05 Mol o-Chlorbenzalchlorid und 0,1 Mol Wasser, beides mit absolutem Alkohol auf 100 ccm gestellt, und in dem schon früher beschriebenen Kolben in siedendes Wasser getaucht. Dieses Reaktionsgemisch siedet bei 81,1°.

Temperatur = 81,1°.

Reaktionsgemisch wie oben beschrieben.

Die zum Titrieren verwendete Natronlauge ist 0,101 normal.

t in Min.	NaOH-Verbrauch	Umsatz in Mol	Umsatz in Prozenten	k^{II}
225	224,0 ccm	0,01131	22,62	0,0005274
255	248,0 „	1252	25,04	5283
			Mittel:	0,0005279

Rechnet man diesen Mittelwert auf Logarithmus naturalis um, so erhält man für k^{II} **0,001216**, also ungefähr die Hälfte des Wertes beim Benzalchlorid ($k^{II} = 0{,}00275$). Das Chloratom in Orthostellung scheint demnach eine stark bremsende Wirkung auf die Verseifungsgeschwindigkeit auszuüben.

VI.

Messungen und Versuchsanordnung beim p-Nitrobenzylidendiacetat.

Wie schon in der Einleitung angedeutet, soll dieser letzte Versuch eigentlich nur die Möglichkeiten zeigen, wie sich die Diacetate substituierter Benzaldehyde verseifen lassen, und wie die Reaktion gemessen werden kann. Die früher beschriebenen Methoden stellen hier nur ein unzulängliches Mittel dar, genaue Ergebnisse zu erzielen. Die Hauptschwierigkeit liegt darin, diese Körper überhaupt in Lösung zu bringen. Am besten geht das unter Anwendung eines großen Überschusses an Sodalösung. Um aber beim Unterbrechen der Reaktion die Differenz zwischen Anfangs- und Endgehalt der Lösung an Alkali konstatieren zu können, muß eine äußerst verdünnte Salzsäure angewendet werden, wobei aber das Ansprechen des Indikators nicht mehr absolut zuverlässig ist.

Kurz gefaßt ist die Versuchsanordnung die folgende. Die Apparatur bleibt dieselbe wie früher.

Das Reaktionsgemisch wurde folgendermaßen hergestellt. Ich löste 0,487 g p-Nitrobenzylidendiacetat in 20 ccm absolutem Alkohol unter Schütteln und leichtem Erwärmen auf, und setzte alsdann 20 ccm einer Sodalösung, von welcher 1 ccm 77,15 ccm einer 0,0101 normalen Salzsäure verbraucht, zu. Dann wurde die Lösung auf 50 ccm mit absolutem Alkohol aufgefüllt.

Bei einer Temperatur von ca. 100° wurde die Reaktion in Gang gelassen. Die Titration, doppelt ausgeführt, ergab, daß nach Verlauf einer Stunde sich ca. 24% des p-Nitrobenzylidendiacetates unter den obigen Bedingungen umgesetzt hatten.

Versuch (homogenes System).

Temperatur = ca. 100°.

Versuchsdauer = 1 Stunde.

Reaktionsgemisch: 0,487 g p-Nitrobenzylidendiacetat in 20 ccm Sodalösung, mit absolutem Alkohol auf 50 ccm gestellt.

Anfangstitre pro 1 ccm	Endtitre	Umsatz in Prozenten
77,15 ccm	72,4 ccm	24,9
77,15 „	72,6 „	23,8

VII. Zusammenstellung der Resultate.

1. Die Verseifung von Benzalchlorid und von o-Chlorbenzal chlorid mit der doppelten Molekülzahl Wasser wurden beide als Reaktionen zweiter Ordnung festgestellt.

2. Die Abhängigkeit von der Temperatur wurde im homogenen und heterogenen System gemessen. Im homogenen System beträgt die Erhöhung des Umsatzes von Benzalchlorid innerhalb desselben Temperaturintervalles von 50—80° annähernd das $2^1/_2$ fache gegenüber der Umsatzerhöhung im heterogenen System.

3. Die entstehende Salzsäure ist ohne Einfluß auf die Verseifungsgeschwindigkeit.

4. Die Beschleunigung der Reaktion durch verdünnte Natronlauge kommt in einer parabelartigen Kurve zum Ausdruck.

5. Die Resultate der Verseifung von Benzalchlorid mit Wasser im heterogenen System bei verschiedenen Wasserkonzentrationen wurden zu Kurven (Isochronen) zusammengestellt.

6. Das Chloratom in Orthostellung im o-Chlorbenzalchlorid übt eine stark bremsende Wirkung auf den Gang der Verseifung aus. (Ungefähr die Hälfte der spez. Reaktionsgeschwindigkeit des Benzalchlorids.)

Vita.

Ich, Franz Röckel, von Basel, wurde geboren in Basel am 6. September 1898, als Sohn des Joseph Röckel, Kaufmann, und der Emilie geb. Eckerlin.

Ich besuchte die hiesige Primarschule, die untere und die obere Realschule, an der ich im September 1917 das Reifezeugnis erhielt.

Im Oktober desselben Jahres immatrikulierte ich mich an der Universität Basel. Zuerst arbeitete ich in der anorganischen Abteilung bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter. Im Juli 1919 bestand ich das anorganische Verbandsexamen, worauf ich in der organischen Abteilung bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe meine Studien fortsetzte. Nach bestandenem organischen Verbandsexamen im Juli 1920 trat ich in die physikalisch-chemische Abteilung über, wo ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli die vorliegende Arbeit begann, welche ich Ende Wintersemester 1921/22 abschließen konnte.

An dieser Stelle möchte ich auch meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli meinen besten Dank aussprechen.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

A. L. Bernoulli, Fr. Fichter, H. Rupe, G. Senn, A. Hagenbach, H. Zickendraht, H. Veillon, P. Ruggli und O. Schüepp.